硫酸ナトリウムを電解質に用いた 酸性電解水による銅の溶解とその作用因子

竹ノ内 敏 一*, 若 林 信 一*

*新光電気工業㈱(〒383-0014 長野県長野市北尾張部 36)

Dissolution of Copper by an Acidic Electrolyzed Water of Dilute Sodium Sulfate Solution and its Affectors

Toshikazu TAKENOUCHI* and Shin-ichi WAKABAYASHI*

*SHINKO ELECTRIC INDUSTRY CO., LTD. (36, Kitaowaribe, Nagano-shi, Nagano 381-0014)

The dissolution rate and the dissolution factor of copper immersed in a dilute anodically electrolyzed water of sodium sulfate aqueous solution (Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water) and in a sulfuric acid aqueous solution of the same pH were studied. As a result, it was found that the dissolution rate of copper in the former was about 3 times higher than that in the latter. The phenomenon of the dissolution of copper being enhanced in the Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water is considered to be attributable to the existence of high concentrations of dissolved oxygen and hydroxyl radical precursor that it is most likely synergistically produced by electrolysis. Furthermore, it was suggested that Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water is capable of functioning as an etchant and roughening agent for copper instead of a sulfuric acid/hydrogen peroxide mixture.

Keywords: Acidic Electrolyzed Water, Sodium Sulfate, Dissolution, Hydroxyl Radical Precursor

1. 緒 言

著者らは先に希薄な塩化ナトリウム水溶液の電気分解で得られるアノード水(以下 NaCl -酸性電解水)ならびに NaCl -酸性電解水と pH の等しい塩酸に電解銅めっきを浸漬したときの溶解速度を比較した結果, 前者は後者に比べて溶解速度が 6 倍大きいことを明らかにした¹⁾. 電解ニッケルめっきを試料とした場合では, その差は 2 倍であった²⁾. さらに表面が粗化されることから, NaCl -酸性電解水は, 銅やニッケルの表面処理を行う際の塩酸処理やエッチング液の代替として使用できる可能性が示唆された. NaCl -酸性電解水のこのような特異的な現象は, 塩化ナトリウム水溶液の電気分解でアノード室に生じる次亜塩素酸の効果によるものと推測できる¹⁾. しかしながら, 塩化物塩以外の電解質, たとえば硫酸ナトリウムを用いた酸性電解水(以下 Na_2SO_4 -酸性電解水)でも同様の現象, すなわち同じ pH の硫酸水溶液に比べて大きな溶解速度を示すことが確認された. 本稿では, Na_2SO_4 -酸性電解水とこれと同じ pH を持つ硫酸水溶液ならびに比較対照として硫酸水溶液の酸性電解水(H_2SO_4 -酸性電解水)に無酸素銅の板を浸漬し, その重量減少からこれらの溶解速度を比較した. Na_2SO_4 -酸性電解水が大きな溶解速度を示す理由を, 電気分解時にアノードで生じる化学種から推測した. さらに, 表面処理における硫酸あるいは硫酸/過酸化水素混合液による処理を Na_2SO_4 -酸性電解水が代替できるか, その可能性について検討した.

2. 実 験

2. 1 試薬, 試料および装置

電解水生成のための電解質には, 無水硫酸ナトリウム(和光純薬工業㈱, 試薬特級)を使用した. 酸として硫酸(同)を使用した. 水は脱イオン処理された純水を使用した. 溶解用の試料には無酸素銅(白銅, $30 \times 30 \times 0.5$ mm, Cu 99.99%, 以下銅板)を使用した. 電解銅めっきの試料には, ガラスクロスエポキシ樹脂に 18 mm 銅箔が張り合わせてある銅張積層板(三菱ガス化学, CCL-E 170)を用い, これに 10 mm の電解銅めっきを施したもの(以下銅めっき基板)を使用した. 銅めっきは, 硫酸銅めっき浴を用いた. 浴組成は, 硫酸銅 220 gL^{-1} , 硫酸 60 gL^{-1} および塩化物イオン 50 mgL^{-1} とし, 電流密度は 4 Adm^{-2} , 温度は 25°C で行った. 電解装置には, 隔膜式電解装置(MIZ, JED-007)を使用した. 同装置は陽極槽(700 L)と陰極槽(700 mL)から成り, 両者の間は隔膜で仕切られている. 隔膜にはポリエステル不織布を骨材にしてポリフッ化ビニリデンを貼り合わせたものが使用されている. 電極にはチタンに白金皮膜を形成したものが用いられ, 両電極寸法は $74 \text{ mm} \times 113 \text{ mm}$ である. 電気分解の条件は, 0.72 Adm^{-2} (0.6 A , 12 V), 15 分とした. 電解槽に 100 mmolL^{-1} の硫酸ナトリウム水溶液を入れて電解し, アノード室に Na_2SO_4 -酸性電解水を生成させた. 水溶液の pH, 酸化還元電位(ORP: Oxidation Reduction Potential)および溶存酸素濃度(DO: Dissolved Oxygen)の測定には, それぞ

れ pH 計(堀場製作所, F-22), ORP 計(東興科学研究所, TRX-90), 溶存酸素計(METTLER TOLEDO, MO 128)を使用した。銅表面の観察には走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy, 日立製作所, S-4300 SE および S-4500)を使用した。中和滴定には, 自動滴下装置(Metrohm, 702 SM Titrimo)と pH 計(東亜電波工業, HM-30 G)を使用した。

2. 2 水溶液の特性

電気分解で得られる Na_2SO_4 -酸性電解水, これと同じ pH の硫酸水溶液およびこの硫酸水溶液を電気分解して得られる H_2SO_4 -酸性電解水を調製し, それぞれの ORP, DO を測定し比較した。

2. 3 溶解速度の測定

まず硫酸ナトリウムの水溶液と硫酸水溶液それぞれを電気分解して電解水を用意し, 次に, 銅板を pH 2.53 で 20°C の Na_2SO_4 -酸性電解水, 硫酸水溶液ならびに H_2SO_4 -酸性電解水それぞれ 500 mL に浸漬した。浸漬 100 分後の試料の重量を計量し, それぞれの銅の溶解速度を求めた。溶解速度は, 単位面積・時間あたりの質量の減少量とした。

2. 4 銅の表面観察とエッチングへの応用

銅板を pH 2.53 で 20°C の Na_2SO_4 -酸性電解水, 硫酸水溶液ならびに H_2SO_4 -酸性電解水それぞれに 10 分間浸漬し, その表面がどのように変化したか, SEM で観察した。また, Na_2SO_4 -酸性電解水を硫酸の代替とすることや, 硫酸/過酸化水素混合液のようにソフトエッチング剤に用いることが可能か検討した。まず, 銅めっき基板を Na_2SO_4 -酸性電解水, 硫酸水溶液それぞれに 10 分浸漬し, その外観の差異を比較した。次に, 銅めっき表面を粗化あるいはソフトエッチングさせる目的で, 40°C に加温した Na_2SO_4 -酸性電解水を銅めっき基板に 5 分間スプレーした。純水でリンスし乾燥した後, SEM を用いて銅めっき表面の観察を行った。比較のために, 市販の硫酸/過酸化水素系ソフトエッチング液(日本表面化学㈱, メタリッパ)を 10 倍に希釈し, これに銅めっき基板を 10 分間浸漬した。浸漬後, これらの表面がどのように変化したかを SEM で観察した。

3. 結果および考察

3. 1 水溶液の特性

硫酸水溶液, H_2SO_4 -酸性電解水および Na_2SO_4 -酸性電解水それぞれの特性を表 1 に示す。ネルンストの式から, ORP は溶存酸素濃度に比例し, 電解終了から時間とともに溶存酸素濃度も低下するので, その影響を無視できる範囲と

Table 1 Characteristics of H_2SO_4 solution, H_2SO_4 -acidic electrolyzed water and Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water.

Solution	pH	ORP mV (vs. SHE)	DO mgL^{-1}
H_2SO_4	2.53	350	8.0
H_2SO_4 -acidic electrolyzed water	2.53	820*	>20*
Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water	2.53	820*	>20*

*measured after electrolysis in 10 minutes

して 10 分以内に測定を行なった。電気分解を行なった Na_2SO_4 -酸性電解水の ORP と溶存酸素濃度は, 電気分解を行っていない pH 2.53 の硫酸水溶液のそれに比べて高い値を示し, 酸化性の強い水溶液であることがわかる。pH 2.53 の硫酸水溶液を電気分解したアノード水である H_2SO_4 -酸性電解水では, ORP と溶存酸素濃度は Na_2SO_4 -酸性電解水と同じ値を示す。これは, とともにアノードでは (1) 式に示す反応が起こっているためである。なお, このときカソードでは (2) 式の反応が起きている。

電気分解後の Na_2SO_4 -酸性電解水の液組成は, Na^+ 濃度は 198 mmolL^{-1} , SO_4^{2-} 濃度は 105 mmolL^{-1} であった。また, Na_2SO_4 -酸性電解水, H_2SO_4 -酸性電解水には, 残留塩素の無いことをパックテスト(共立理化学研究所, WAK-T・ClO, 検出下限 0.1 mgClL^{-1})を用いて確認した。

3. 2 溶解速度

銅の溶解速度を図 1 に示す。硫酸水溶液中での溶解速度は $4 \times 10^{-9} \text{ gmm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ であった。一方, H_2SO_4 -酸性電解水と Na_2SO_4 -酸性電解水中での溶解速度は $12 \times 10^{-9} \text{ gmm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ で, 硫酸水溶液中でのそれに比べて 3 倍大きい溶解速度を示した。また, 比較のために NaCl -酸性電解水を用いた場合の溶解速度を求めた結果, $14 \times 10^{-9} \text{ gmm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ であった。これまで NaCl -酸性電解水中での大きな溶解速度の要因は次亜塩素酸であると推測してきたが, 次亜塩素酸を含まない Na_2SO_4 -酸性電解水においても大きな溶解速度を示すことが明らかになった。3. 3 項ではその要因について考察した。

3. 3 溶解作用の要因

3. 3. 1 溶存酸素

Na_2SO_4 -酸性電解水が同じ pH の硫酸水溶液に比べて強い溶解作用を示す要因のひとつとして, 20 mgL^{-1} 以上の高い溶存酸素濃度が考えられる。酸性電解水中の溶存酸素は, 開放の状態では時間の経過とともに徐々に空气中に放出され, 一日で平衡に達し 8 mgL^{-1} 程度の値となる。そこで, 8 mgL^{-1} 程度までに溶存酸素濃度を低減させた H_2SO_4 -酸性電解水および Na_2SO_4 -酸性電解水を用いて銅板の溶解速度を

Fig. 1 Dissolution rate of copper plate immersed in H_2SO_4 solution, H_2SO_4 -acidic electrolyzed water, Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water and NaCl -acidic electrolyzed water, pH of each solution is 2.53, respectively.

求めた。その結果、溶解速度はともに $5 \times 10^{-9} \text{ gmm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ であった。この結果から、電解水中の溶存酸素は溶解速度に大きく影響を及ぼすと言える。また、溶存酸素濃度の影響を調べるために、pH 2.53 の硫酸水溶液に酸素ガスを吹き込み、溶存酸素濃度を 20 mgL^{-1} まで高め、この水溶液での溶解速度を求めた。その結果、溶解速度は $4 \times 10^{-9} \text{ gmm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ で、変化は認められなかった。このことは、電気分解で生じる酸素とガスを溶解した酸素では、銅の溶解に及ぼす作用に差異があることを示唆するものである。

3. 3. 2 ヒドロキシルラジカル前駆体

水の電気分解における陽極での反応は(1)式で示されるが、(3)式の反応も同時に起こり、ヒドロキシルラジカルが生成するとの報告がある³⁾。

ヒドロキシルラジカルは強い酸化剤として知られ、その酸化作用のために銅が溶解するのではないかと考えられるが、ヒドロキシルラジカルは非常に不安定で寿命が短いことから⁴⁾、この推測は妥当ではないと思われる。米森らはスピントラップ-電子スピン共鳴法によって硫酸ナトリウムを用いた酸性電解水中には、ヒドロキシルラジカル前駆体が安定に存在し、その全駆体はペルオキソ二硫酸イオンであると推定している⁵⁾。銅を溶解するもうひとつの要因としては、 Na_2SO_4 -酸性電解水中に存在するヒドロキシルラジカル前駆体の存在によるのではないかと推測される。そこで、銅の溶解がヒドロキシルラジカル前駆体によると仮定して、以下の実験を試みた。アスコルビン酸はヒドロキシルラジカルを消去する作用を有することが知られている⁶⁾。したがって、 Na_2SO_4 -酸性電解水にアスコルビン酸を加えればヒドロキシルラジカル前駆体も消去され、銅のエッチング速度は低下するのではないかと考えた。そこで、 Na_2SO_4 -酸性電解水 500 mL にアスコルビン酸を 8.8 g 加え、アスコルビン酸として 100 mmolL^{-1} の水溶液を調製し、これに銅板を 100 分間浸漬し、重量減少からエッチング速度を求めた。その結果、 $4 \times 10^{-9} \text{ gmm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ となり、硫酸水溶液の場合と同じであった。

なお、 100 mmolL^{-1} アスコルビン酸水溶液は溶存酸素を消費しないことや、銅を溶解しないことを確認した。

次に、溶存酸素とヒドロキシルラジカル前駆体どちらが銅の溶解に対して支配的か検討した。3. 3. 1 項において、溶存酸素濃度が 8 mgL^{-1} まで低下した場合においても、溶解速度は硫酸水溶液のそれに比べて約 2 割高いことは、ヒドロキシルラジカル前駆体による作用と考えられる。その一方で、 Na_2SO_4 -酸性電解水にアスコルビン酸を加えてヒドロキシルラジカル前駆体を消去しても溶存酸素は 20 mgL^{-1} であったが、溶解速度は硫酸水溶液のそれと同じであった。これらのことから、電気分解で生じた溶存酸素とヒドロキシルラジカル前駆体は、それぞれ単独では銅の溶解作用が弱く、両方が存在してはじめてその作用が発揮されると考えられる。

また、ヒドロキシルラジカル前駆体が銅を溶解する酸として存在するとすれば、この存在を中和滴定で確かめられるのではないかと考えた。すなわち、 Na_2SO_4 -酸性電解水の高いエッチング速度の要因は、同じ pH の硫酸水溶液に比べ酸濃度が高いためではないかと考えた。そこで、pH 2.53 の Na_2SO_4 -酸性電解水と硫酸水溶液それぞれの中和滴定を行った。中和滴定は以下の手順で行った。 100 mmolL^{-1} の硫酸ナトリウム水溶液を電気分解して、 Na_2SO_4 -酸性電解水を生成させた。ただちに 200 mL を分取し、 100 mmolL^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液 ($f=0.999$) を滴下しながら pH の測定を行った。同様に pH 2.53 の硫酸水溶液 200 mL についても行った。さらに、24 時間経過後にも Na_2SO_4 -酸性電解水の滴定を行った。結果を図 2 に示す。滴定曲線が示すように、 Na_2SO_4 -酸性電解水の中和に要する水酸化ナトリウムの量は硫酸のそれに比べて 3 倍多いことが明らかになった。24 時間経過後においても中和に要する水酸化ナトリウムの量は減少したものの、硫酸水溶液のそれに比べると依然として著しく多いことがわかった。このことは、 Na_2SO_4 -酸性電解水では、pH 計の示す水素イオン濃度から得られる酸濃度に比べ、中和滴定によるアルカリの消費量から求められる酸濃度のほうが高いことを示している。中和滴定の結果は、

Fig. 2 Neutralization titration curve of H_2SO_4 solution or Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water by 0.1 molL^{-1} NaOH solution.

A : pH 2.53 H_2SO_4 solution, B : pH 2.53 Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water, titrated immediately after electrolysis, C : pH 2.53 Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water, titrated 24 hours after electrolysis.

pH 計に応答しない水素イオン以外の酸として作用を示す化学種が比較的安定に存在することを意味しており、この化学種はヒドロキシルラジカル前駆体であると推定する。このように、ヒドロキシルラジカル前駆体が存在すると仮定することによって、 Na_2SO_4 -酸性電解水の高いエッチング速度の要因を矛盾無く説明できる。なお、銅の溶解に関して、ヒドロキシルラジカル前駆体の確認とその作用を解明することが今後の課題として残されている。

3. 3. 3 硫酸イオン

全硫酸イオンが溶解速度に及ぼす影響を調べるために、pH 2.53 の硫酸水溶液に硫酸ナトリウムを加え、硫酸ナトリウムとして 100 mmolL^{-1} の水溶液を調製し、この水溶液における銅板の溶解速度を求めた。その結果、溶解速度は、硫酸ナトリウムを加えない場合と同じく、 $4 \times 10^{-9} \text{ gmm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ であった。また、 10 mmolL^{-1} の硫酸ナトリウム水溶液を電気分解して得られる Na_2SO_4 -酸性電解水に浸漬した場合には、溶解速度は $12 \times 10^{-9} \text{ gmm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ で、 100 mmolL^{-1} の Na_2SO_4 -酸性電解水の場合と同じであった。このことから、硫酸イオンは、銅の溶解に影響を及ぼさないとと言える。

3. 3. 3 過酸化水素、オゾン

その他に考えられる要因としては、電気分解時に生じる可能性がある過酸化水素とオゾンである。それぞれ(5)、(6)式で示される反応がアノードで起きていると示されている⁷⁾。

そこで Na_2SO_4 -酸性電解水中に過酸化水素とオゾンが生成しているかどうか確認するために、パックテスト(共立理化学研究所, WAK- H_2O_2 , 検出下限 $0.02 \text{ mgH}_2\text{O}_2\text{L}^{-1}$ および WAK- O_3 , 検出下限 $0.1 \text{ mgO}_3\text{L}^{-1}$)を用いて定性分析を行った。その結果、過酸化水素とオゾンの存在を示す試験液の呈色反応はなかった。水の電気分解で生じる過酸化水素は、硫酸と反応してペルオキソ酸を生成⁹⁾したと考えられる。また、

電極に白金を用い電解質に硫酸塩を用いた場合の電気分解では、オゾンは生成しないことが報告されている⁹⁾。これらのことから、 Na_2SO_4 -酸性電解水中には過酸化水素もオゾンも生成していないと思われる。

3. 4 銅表面の観察とエッチングへの応用

銅表面を 5000 倍で観察した結果を図 3 に示す。未処理の銅板に見られるスジ状のものは、銅板製造時の圧延ロール痕である。硫酸に浸漬したものや Na_2SO_4 -酸性電解水、 H_2SO_4 -酸性電解水に浸漬したものは、圧延ロール痕の表面は溶解してわずかながらなめらかな表面へと変化した。それゆえ Na_2SO_4 -酸性電解水は硫酸に替わる酸洗浄の可能性も示唆される。また、 Na_2SO_4 -酸性電解水を用いて銅めっき面のエッチングを試みた。銅めっき基板を硫酸水溶液と Na_2SO_4 -酸性電解水に浸漬したときの SEM 像を図 4 に示す。硫酸水溶液に浸漬した場合には細かなピンホール状の溶解が見られたのに対し、 Na_2SO_4 -酸性電解水の場合では、均一な溶解が行われている。浸漬だけではめっきされた銅の溶解は遅いため、 Na_2SO_4 -酸性電解水を 40°C に加温してスプレーを行った。その結果、図 5 に示すようにめっき面は顕著な凹凸面となった。比較のために、市販の硫酸/過酸化水素混合液を主成分とするエッチング液に浸漬した場合には、銅めっき面は比較的丸みをおびた凹凸状となった。これらのことから、銅めっきを Na_2SO_4 -酸性電解水に浸漬することによってその表面を均一に溶解することができ、めっき工程において、金属表面の軽い溶解を必要とするソフトエッチングの代替として用いられることが可能であると考えられる。また加温してスプレーすることによって、銅めっき面を粗化することが可能であることから、硫酸/過酸化水素系粗化剤の代替の可能性も示唆される。

硫酸/過酸化水素混合液は、(7)式に示すように硫酸と過酸化水素が反応して酸化性の強いペルオキソ-硫酸を生成する¹⁰⁾。

Fig. 3 Surface morphology of copper plate.

1 : Before immersion, 2 : Immersed in H_2SO_4 soln., 3 : Immersed in Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water, 4 : Immersed in H_2SO_4 -acidic electrolyzed water, each sample was immersed for 10 min.

Fig. 4 Surface morphology of electro-plated copper.

1 : As plated, 2 : Immersed in Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water for 10 min, 3 : Immersed H_2SO_4 solution for 10 min.

Fig. 5 Surface morphology of electro-plated copper etched with Na_2SO_4 -acidic electrolyzed water of 40°C by spraying (left) and etched with commercial $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ etchant (right).

このペルオキソー硫酸が銅を溶解する性質を利用したのが硫酸/過酸化水素混合液によるエッチングである。また、半導体製造工程におけるレジストはく離処理に硫酸/過酸化水素混合液が用いられているが、過酸化水素を用いずに電気分解した硫酸のみを用いてレジスト剥離処理が可能であることが示されている¹¹⁾。 Na_2SO_4 -酸性電解水は、硫酸ナトリウム水溶液を電気分解するだけでペルオキソー硫酸やヒドロキシルラジカル前駆体と考えられるペルオキソー二硫酸イオンを生成すると考えられることから、今後、硫酸も過酸化水素も用いることのない新たなエッチング方法が実現できると考えている。

4. ま と め

Na_2SO_4 -酸性電解水とこれと同じ pH の硫酸水溶液における銅の溶解速度を比較した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) Na_2SO_4 -酸性電解水は、これと同じ pH の硫酸に比べて溶解速度が 3 倍大きい。
- 2) Na_2SO_4 -酸性電解水の溶解速度が高い要因は、酸性電解水中の溶存酸素が高いこと、および電気分解により生成すると推定されるヒドロキシルラジカル前駆体との重畳的な作用であると考えられる。
- 3) Na_2SO_4 -酸性電解水は、硫酸/過酸化水素混合液に替わって、めっき前処理におけるソフトエッチングや粗化処理などに応用が可能であると考えられる。

(Received September 18, 2007 ; Accepted January 17, 2008)

文 献

- 1) T. Takenouchi, U. Sato and S. Wakabayashi ; *Journal of Applied Surface Finishing*, 1, (4), 326 (2006).
- 2) T. Takenouchi, U. Sato and S. Wakabayashi ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn*, 57, 907 (2006).
- 3) T. Koito ; Technical Report of The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers, SMD 96-126, 63 (1996) (in Japanese).
- 4) T. Yoshikawa ; FREE RADICAL NO KAGAKU, p. 10 (KODANSYA SCIENTIFIC, 1998) (in Japanese).
- 5) S. Yonemori, Y. Takimoto, K. H. Min, Y. Jitsugiri, T. Shimohira and H. Miyake ; *NIPPON KAGAKU KAISHI*, 7, 497 (1997) (in Japanese).
- 6) T. Yoshikawa ; FREE RADICAL NO KAGAKU, p. 50 (KODANSYA SCIENTIFIC, 1998) (in Japanese).
- 7) Electrochemical Society of Japan ; *DENKI KAGAKU BINRAN*, p. 403 (Maruzen, 2000) (in Japanese).
- 8) P. B. Heslop and P. L. Robinson (Y. Saito : translation) ; *INORGANIC CHEMISTRY*, p. 533 (TOKYO KAGAKU DOJIN, 1969) (in Japanese).
- 9) Y. Kondo, Y. Koizumi, M. Iseki, A. Yamada, D. Takaoka, K. Takizawa and H. Imai ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn*, 56, 106 (2005) (in Japanese).
- 10) H. Ogawa and Y. Horiike ; *HAJIMETENO HANDOTAI SENJYO GIJYUTSU*, p. 66 (KOGYO TYOSAKAI, 2002) (in Japanese).
- 11) Y. Shibata, N. Hayamizu, M. Kato, N. Kobayashi and Y. Kurokawa ; 54th the Japan Society of Applied Physics Annual Meeting (2007 Spring) (in Japanese).